

Визначення параметра Грюнайзена рентгенографічним методом та явної частини ангармонізму сплавів на основі Cu і Ni

Д.І. Вадець¹, В.І. Гаращенко^{1,*}, О.В. Гаращенко¹, О.Я. Романів¹, Я.І. Федішин²

¹ Національний університет водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, 33028 Рівне, Україна

² Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
ім. С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, 79010 Львів, Україна

(Одержано 15.08.2018, у відредагованій формі – 20.10.2018, опубліковано online 29.10.2018)

Рентгенографічним методом досліджена температурна та концентраційна залежність нанометричного параметра кристалічної ґратки α твердих розчинів системи Cu-Ni в межах 293-1073 К, рентгеновська характеристична температура, дійсний лінійний та об'ємний коефіцієнт розширення параметра Грюнайзена γ , універсальна міра ангармонізму та явна частина узагальнюючої міри ангармонізму коливань атомів кристалічної ґратки сплавів на основі Cu-Ni. Пояснюється розбіжність індивідуальних значень γ та середніх значень параметра Грюнайзена. Частина результатів дослідження представлена аналітично, а інша – графічно. Проаналізована кореляція та розбіжність експериментальних результатів з літературними даними. Обґрунтована перспектива застосування високотемпературного рентгеновського методу визначення параметра Грюнайзена при вивченні структури та міжатомних зв'язків твердих тіл.

Ключові слова: Параметр Грюнайзена, Рентгенографія, Ангармонізм, Кристалічна ґратка.

DOI: 10.21272/jnep.10(5).05040

PACS numbers: 61.66.Dk, 65.40.De

1. ВСТУП

На сучасному етапі розвитку фізики твердих тіл, вивчення термодинамічних властивостей нанометричних кристалічних ґраток не втрачає своєї актуальності. Зокрема визначення однієї із ангармонічних характеристик параметра Грюнайзена γ [1, 2], яка пов'язує між собою фізичні величини, та визначення універсальної міри ангармонізму теплових коливань атомів кристалів $d \ln \Theta_p / dT$ можна виразити, як відомо, двома складовими:

$$\frac{d \ln \Theta_p}{dT} = -\gamma\beta + \frac{\partial \ln \Theta_p}{\partial T}, \quad (1)$$

де Θ_p – рентгеновська характеристична температура, T – термодинамічна температура, β – коефіцієнт об'ємного розширення, $\gamma\beta$ – неявна частина міри ангармонізму через зміну об'єму кристалічної ґратки, $\partial \ln \Theta_p / \partial T$ – явна частина міри ангармонізму через зміну температури. Дослідження характеру зміни параметра γ дозволить робити висновок про зміни структури та міжатомних зв'язків твердих тіл.

2. ОПИС ОБ'ЄКТУ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

Матеріалами дослідження вибрані неупорядковані тверді розчини (сплави) системи Cu-Ni, які мають грацецентровану кристалічну (ГЦК) ґратку. Характерною особливістю цієї системи є близькість мас атомів Cu і Ni. За діаграмою стану, сплави збагачені нікелем, при температурах до 368 °С мають магнітні перетворення (фазові переходи другого роду). Крім того, система являє собою неперервний ряд твердих розчинів. Це дає можливість застосовувати теорію

Дебая-Валлера. Сплави були виготовлені із електролітичних Cu і Ni у високочастотній печі в атмосфері очищеного аргону. Після прокалювання зразки піддавались гомогенному відпалу у вакуумі протягом 8 діб при температурі 1000 °С. Для зменшення зерен зразки піддавались всебічному обтисканню. На такі зразки напилювався порошок, який розтирався в агатовій ступці з метою отримання дрібнодисперсних зерен. В подальшому порошок впресовувався в мідні капсули і відпалювався. Однорідність і структура зразків контролювались металографічно і рентгенографічно. Критерієм придатності зразків було чітке розділення дублетів $K_{\alpha 1}$ і $K_{\alpha 2}$, відсутність текстури, а також отримання суцільних інтерференційних ліній на рентгенограмах, одержаних без обернення зразка.

В основу методу дослідження вибрано високотемпературне (в межах 293-1073 К) рентгенографування з аналізом температурної зміни інтенсивності інтерференційного максимуму (331) для сплавів багатих купрумом і (420) – багатих нікелем.

Рентгенографування проводилось фотографічним методом на мідному K_{α} – випромінненні на камері типу КРОС з високотемпературною вакуумною насадкою і додатковою касетою для еталону експозиції в інтервалі температур 293-1073 К. Температура поверхні зразка контролювалась хромель-алюмінієвою термопарою, проградуваною разом з пічкою за температурною залежністю параметрів ґратки Cu і Ni. Стабілізація температури ± 2 °С. Високотемпературне рентгенографування сплаву одного складу велось декілька раз з підвищенням і зниженням температури одного зразка, а потім з заміною зразків однакового складу і однієї серії виготовлення. Це давало можливість контролювати зростання ефекту екстин-

* v.i.harashchenko@nuwm.edu.ua

кції при високих температурах внаслідок росту зерен. Рентгенограми знімалися через 25, 50, 100 °С. За рентгенограмами визначалась температурна залежність параметра кристалічної ґратки $a(t)$ та логарифм відносної інтегральної інтенсивності $\ln(I/I_0)$ (I_0 – інтенсивність інтерференційних ліній при кімнатній температурі, I – інтенсивність при вищих температурах). Поправки на температурне дифузне розсіювання (ТДР) вводилися за методом Чіпмана та Паскіна. Температурна залежність $\Theta_p(T)$ визначалась за методом Чіпмана [3].

За напівімперичним співвідношенням Грюнайзена

$$\gamma = -(d \ln \Theta_p / d \ln V), \quad (2)$$

(Θ_p - рентгенівська характеристична температура, V – молярний об'єм твердого розчину при даній температурі), знайдемо параметр γ за рівнянням:

$$\ln \Theta_p = -\gamma \ln V + const. \quad (3)$$

Співвідношення (2) історично вводилося для одноатомних речовин. Неупорядковані тверді розчини (Cu, Ni) близькі до таких речовин.

3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

За результатами дослідження температурної зміни параметра кристалічної ґратки $a(t)$ сплавів на основі Cu і Ni та рентгенівської характеристичної температури $\Theta_p(T)$ в межах 293-1073 К величини $a(t)$ та $\Theta_p(T)$ виразимо співвідношеннями:

$$a(t) = a_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2, \quad (4)$$

$$\Theta_p(T) = \Theta_{p273\text{K}} - b(T - T_0) = \Theta_{p273\text{K}} - b(T - 273\text{K}), \quad (5)$$

де $a(t)$ – параметр кристалічної ґратки при температурі t , °С, a_0 – параметр кристалічної ґратки при 0 °С, α_1 та α_2 - коефіцієнти пропорційності, $\Theta_{p273\text{K}}$ - рентгенівська характеристична температура при 273 К, b – безрозмірний коефіцієнт пропорційності.

Обробка результатів $a(t)$ та $\Theta_p(T)$ для сплавів основі Cu і Ni представлена в таблицях 1,2.

Таблиця 1 – Залежність параметра кристалічної ґратки a від температури в сплавах системи Cu-Ni

1	$a = 3,6137 + 5,897 \cdot 10^{-5} t + 1,373 \cdot 10^{-8} t^2$ для Cu
2	$a = 3,6013 + 5,781 \cdot 10^{-5} t + 1,335 \cdot 10^{-8} t^2$ для 10 ат.% Ni
3	$a = 3,5908 + 5,491 \cdot 10^{-5} t + 1,498 \cdot 10^{-8} t^2$ для 20 ат.% Ni
4	$a = 3,5814 + 5,474 \cdot 10^{-5} t + 1,360 \cdot 10^{-8} t^2$ для 30 ат.% Ni
5	$a = 3,5728 + 5,479 \cdot 10^{-5} t + 1,215 \cdot 10^{-8} t^2$ для 40 ат.% Ni
6	$a = 3,5638 + 5,194 \cdot 10^{-5} t + 1,335 \cdot 10^{-8} t^2$ для 50 ат.% Ni
7	$a = 3,5553 + 5,087 \cdot 10^{-5} t + 1,341 \cdot 10^{-8} t^2$ для 60 ат.% Ni
8	$a = 3,5472 + 4,988 \cdot 10^{-5} t + 1,312 \cdot 10^{-8} t^2$ для 70 ат.% Ni
9	$a = 3,5387 + 4,948 \cdot 10^{-5} t + 1,206 \cdot 10^{-8} t^2$ для 80 ат.% Ni
10	$a = 3,5308 + 4,557 \cdot 10^{-5} t + 1,499 \cdot 10^{-8} t^2$ для 90 ат.% Ni
11	$a = 3,5225 + 4,527 \cdot 10^{-5} t + 1,477 \cdot 10^{-8} t^2$ для Ni

Нелінійна залежність $a(t)$ пояснюється ангармонізмом теплових коливань атомів ґратки.

Концентраційна залежність $a(c)$ (c – концентрація в атомних відсотках вмісту нікелю в сплавах системи Cu-Ni) неперервно змінюється при переході від одного складу твердого розчину до другого, причому

має місце від'ємна неадитивність (від'ємне відхилення від правила Вегарда) (рис. 1).

Таблиця 2 – Зміна рентгенівської характеристичної температури $\Theta_p(T)$ сплавів системи Cu-Ni

1	$\Theta_p(T) = 315,1 - 0,0520(T - 273\text{K}) = 315,1 - 0,0520t$ для Cu
2	$\Theta_p(T) = 326,8 - 0,0530t$ для 10 ат.% Ni
3	$\Theta_p(T) = 334,6 - 0,0509t$ для 20 ат.% Ni
4	$\Theta_p(T) = 346,1 - 0,0531t$ для 30 ат.% Ni
5	$\Theta_p(T) = 359,3 - 0,0528t$ для 40 ат.% Ni
6	$\Theta_p(T) = 367,1 - 0,0529t$ для 50 ат.% Ni
7	$\Theta_p(T) = 376,8 - 0,0533t$ для 60 ат.% Ni
8	$\Theta_p(T) = 390,3 - 0,0519t$ для 70 ат.% Ni
9	$\Theta_p(T) = 400,1 - 0,0527t$ для 80 ат.% Ni
10	$\Theta_p(T) = 411,3 - 0,0531t$ для 90 ат.% Ni
11	$\Theta_p(T) = 423,0 - 0,0517t$ для Ni

Це є наслідком того, що компонент з меншим атомним радіусом (Ni) має менший коефіцієнт стисливості ($\chi_{\text{Ni}} = 5,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{Н}$; $\chi_{\text{Cu}} = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{Н}$). На основі уявлень про електронний газ також впливає, що знак і величина відхилення параметра ґратки твердого розчину знаходиться у функціональній залежності від електронних структур атомів компонентів сплаву. Найбільше стискання відбувається у сплавах з вмістом 10-30 ат.% Ni. В межах температурного дослідження характер залежності $a(c)$ практично не змінюється.

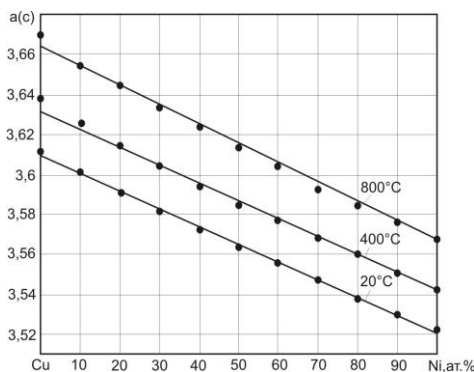


Рис. 1 – Концентраційна залежність $a(c)$ вмісту нікелю в сплавах на основі Cu і Ni

Температурну залежність дійсного коефіцієнта розширення α_0 в досліджуваному інтервалі температур сплавів системи Cu-Ni можна виразити співвідношенням:

$$\alpha_0 = \frac{da}{adt} = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2 t}{\alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2} \approx \alpha_{01} + \alpha_{02} t. \quad (6)$$

Ця залежність носить лінійний характер і є свідченням впливу непарних членів розкладу потенціальної енергії в ряд за ступенями теплових зміщень атомів від положення рівноваги та появи зростання ангармонічності теплових коливань атомів з підвищенням температури. Слід нагадати, що $da/\alpha_0 dt \neq d\alpha/adt$

Для сплавів з домішками Ni в системі Cu-Ni $\alpha_0(t)$ майже такі, як і для чистого нікелю. За характером ця залежність для сплавів та чистих Cu і Ni подібна, хоча за величиною для Cu вона вища (рис.2).

На рис. 3 показана концентраційна залежність $\alpha_0(c)$ при різних температурах (вибірково 20, 400,

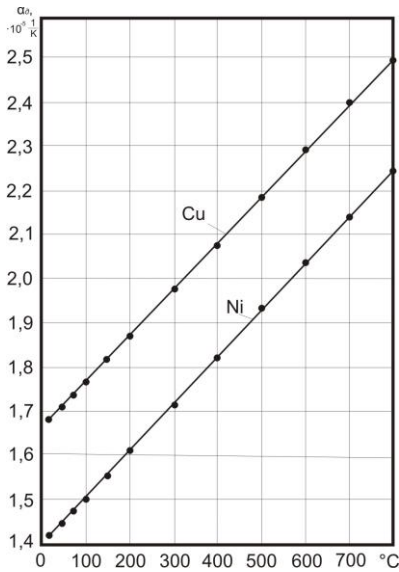


Рис. 2 – Температурна залежність дійсного коефіцієнта лінійного розширення $\alpha_0(t)$ сплавів на основі Cu і Ni

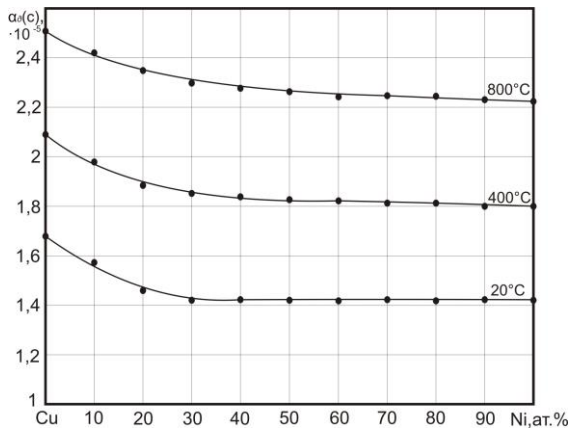


Рис. 3 – Концентраційна залежність дійсного коефіцієнта лінійного розширення $\alpha_0(c)$ при різних температурах (вибірочно при 20, 400, 800 °C)

800 °C). Залежність носить складний нелінійний характер, особливо для сплавів з вмістом 10-30 ат.% Ni. Це зумовлено різким спадом $\alpha_0(c)$ при різних температурах для сплавів навіть з малим вмістом нікелю, що повинно впливати на концентраційну залежність $(\partial \ln \Theta_p / \partial T)(c)$.

Установлено, що концентраційна залежність рентгенівської характеристичної температури $\Theta_p(c)$ при різних температурах (273-1073 K) є лінійною та адитивною. Так, наприклад, для сплаву 10% Cu та 90% Ni при $T = 273$ K величина $\Theta_p(c)$ складає 327, а при $T = 1073$ K – 284. Для сплаву 90% Cu та 10% Ni при $T = 273$ K величина $\Theta_p(c)$ складає 410, а при $T = 1073$ K вона дорівнює 369.

В деякій мірі вона показує зростання міцності сплавів збагачених нікелем. Температурна зміна $\Theta_p(T)$ для сплавів Cu-Ni свідчить про зростання ангармонізму теплових коливань атомів у ґратці.

На основі співвідношення (5) величина узагальнюючої міри ангармонізму коливань атомів сплавів Cu-Ni у досліджуваному інтервалі температур дорівнює:

$$\partial \ln \Theta_p / \partial T = - b / \Theta_p \quad (7)$$

Використавши експериментальні дані, побудована температурна залежність $(d \ln \Theta_p / dT)(T)$, яка зображена на рис. 4.

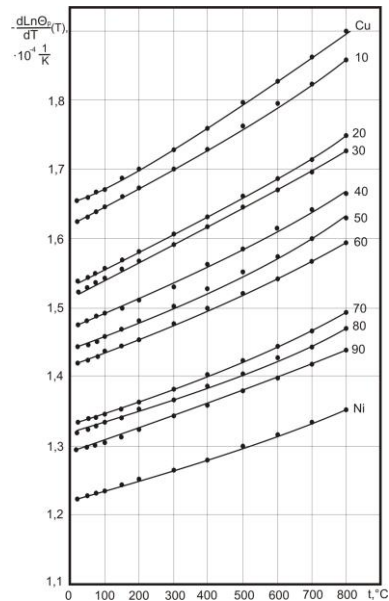


Рис. 4 – Температурна залежність абсолютного значення універсальної міри ангармонізму $(d \ln \Theta_p / dT)(T)$ для сплавів на основі Cu і Ni

Цю залежність можна виразити поліномом типу:

$$\frac{d \ln \Theta_p}{dT}(T) = - \left(\frac{d \ln \Theta_p}{dT} \right)_{273K} - \alpha'_1 (T - 273K) - \alpha'_2 (T - 273)^2, \quad (8)$$

де α'_1 і α'_2 - коефіцієнти пропорційності.

Це свідчить про те, що універсальна міра ангармонізму для сплавів Cu-Ni за абсолютною величиною зростає з температурою за квадратичною формулою (8).

За співвідношенням (3) для Cu і Ni та сплавів Cu-Ni визначені параметри Грюнайзена γ $d \ln \Theta_p / dT$, $\partial \ln \Theta_p / \partial T$ в досліджуваному діапазоні температур.

На рис. 5 показана концентраційна залежність параметра Грюнайзена $\gamma(c)$ сплавів Cu-Ni.

Вона носить адитивний характер. Для Cu і Ni за рентгенографічними даними величини γ мають більші значення в порівнянні з відомими, згідно яких для Cu $\gamma = 1,96$ або за постійними Бріджемана $\gamma = 3,60$, а для Ni $\gamma = 1,83$ або $\gamma = 1,95$. Очевидно, високотемпературний рентгенографічний метод визначення параметра γ дає значення дещо вищі від літературних. В межах температурного дослідження незмінність γ як для чистих Cu та Ni, так і для їх

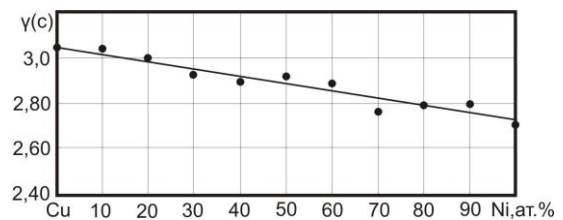


Рис. 5 – Концентраційна залежність параметра Грюнайзена $\gamma(c)$ для сплавів на основі Cu і Ni сплавів свідчить про те, що з підвищенням темпера-

тури досліджуваних сплавів їх структура не змінюється, а магнітні перетворення помітно не впливають на тип міжатомних зв'язків.

Явна частина узагальнюючої універсальної міри ангармонізму $\partial \ln \Theta_p / \partial T$ з підвищенням температури зростає за абсолютною величиною як для Cu і Ni, так і для їх сплавів (рис. 6).

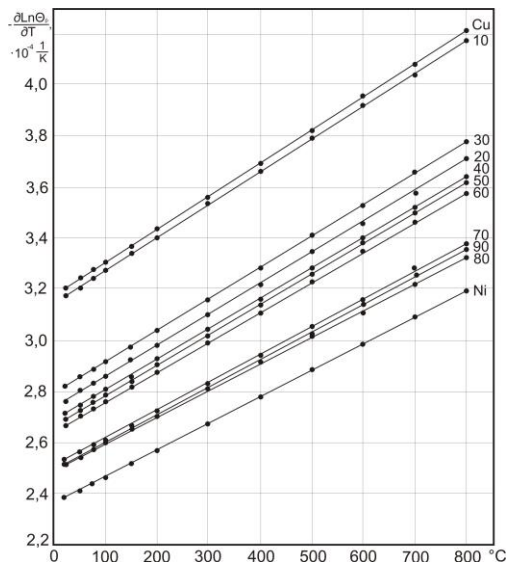


Рис. 6 – Температурна зміна абсолютного значення явної міри ангармонізму $\partial \ln \Theta_p / \partial T$

Це пояснюється зростанням ангармонізму теплових коливань атомів зі зростанням температури. Однак концентраційна залежність $(\partial \ln \Theta_p / \partial T)(c)$ при різних температурах має нелінійний характер, хід якого нагадує залежність $\omega(c)$, особливо в сплавах з меншим вмістом Ni. Крім цього, у сплавах з 20-30 ат.% Ni і вище залежність $\omega(c)$ при різних температурах має тенден-

цію незначного зростання за рахунок зменшення параметра $\alpha(c)$.

Разом з тим, дослідження показали, що концентраційна залежність узагальнюючої міри ангармонізму $(\partial \ln \Theta_p / \partial T)(c)$ носить лінійний характер, але з підвищенням температури зростає, що зумовлено особливістю коливного характеру атомів. Діапазон досліджуваних температур складав 20-800 °С. Величина $(\partial \ln \Theta_p / \partial T)$ порівняно з йонними кристалами за величиною менша в 1,7 рази для сплавів системи Cu-Ni, в 2,6 рази менша для гексаборидів і у 4,3 рази менша для додекаборидів, що свідчить про зростання термостійкості в такому ж порядку.

4. ВИСНОВКИ

За високотемпературними рентгенографічними даними для сплавів на основі Cu і Ni визначені параметри Грюнайзена γ , універсальна узагальнююча міра ангармонізму $d \ln \Theta_p / dT$ та її явна $\partial \ln \Theta_p / \partial T$ частина. Враховуючи, що $d \ln \Theta_p / dT = -n/\gamma\beta$ (n – безрозмірний коефіцієнт пропорційності), встановлено, що значення n складає 2,07-2,06 при кімнатній температурі і 1,82-1,74 при високих температурах.

Зважаючи, що структура та тип міжатомних зв'язків при даній температурі від одного сплаву до іншого не змінюються, то за встановленим співвідношенням середнє значення параметра Грюнайзена складає $\gamma_{293K} = 3,90$, $\gamma_{673K} = 3,95$, $\gamma_{1073K} = 3,98$. Зміна середнього значення γ для сплавів при різних температурах свідчить про зміну типу міжатомного зв'язку.

Розбіжність між середніми та індивідуальними значеннями γ пояснюється нехтуванням змін типу міжатомного зв'язку.

Дослідження показали, що високотемпературний рентгєнівський метод визначення параметра Грюнайзена має перспективу у застосуванні при вивченні нанометричної структури та міжатомних зв'язків твердих тіл.

Determination of the Grüneisen Parameter and the Explicit Part of the Anharmonicity of the Cu-Ni System by the X-ray Method

D.I. Vadets¹, V.I. Garashchenko¹, O.V. Garashchenko¹, O.Y. Romaniv¹, Y.I. Fedyshyn²

¹ National University of Water and Environmental Engineering, 11, Soborna Str., 33028 Rivne, Ukraine

² Stepan Gzhytskyi Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies, 50, Pekars'ka Str., 79010 Lviv, Ukraine

The temperature and concentration dependence of the nanometric parameter of the crystalline lattice of solid solutions of the Cu-Ni system within the limits of 293-1073 K, the X-ray characteristic temperature, the actual linear and volumetric expansion factor of the Grüneisen parameter, the universal measure of anharmonicity and the explicit part of the generalization of the anharmonic oscillation measure of atoms of the crystalline lattice of alloys based on Cu and Ni were investigated by X-ray method. The discrepancy between the individual values and the mean values of the Grüneisen parameter was explain. One part of the research results were presented analytically, and the other were presented graphically. Analyzed correlation and discrepancy of experimental results with literary data. The prospect of using a high-temperature X-ray method for determining the Grüneisen parameter in studying the structure and interatomic bonds of solids was substantiated.

Keywords: Grüneisen parameter, X-ray, Anharmonism, Crystalline lattice.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A.M. Hofmeister, H. Mao, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **99** No2, 559 (2012).
2. R.H. Joshi, N.K. Bhatt, B.Y. Thakore, P.R. Vyas, A.R. Jani, *Comp. Cond. Matter*. **15**, 79 (2018).
3. D.R. Chipman, A. Paskin, *J. Appl. Phys.* **30** No 12, 1992 (1959).